Ueber einige neue stickstoffhaltige Derivate des α-Methylzimmtaldehyds.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOCTORWÜRDE

VON DER PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

FRIEDRICH-WILHELMS-UNIVERSITÄT ZU BERLIN

GENEHMIGT

UND

NEBST DEN BEIGEFÜGTEN THESEN

OEFFENTLICH ZU VERTHEIDIGEN

am 5. Juli 1893

von

Fritz Ullner

aus Hamburg.

OPPONENTEN:

Hr. Stud. phil. George Busse.
- Cand. phil. Georg Duncker.
- Cand. phil. Carl Becker.

BERLIN.

Buchdruckerei von Gustav Schade (Otto Francke).

Linienstrasse 158.

Seinem lieben Vater

in Dankbarkeit

gewidmet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41535707_0145

Im Jahre 1873 haben W. Lossen und P. Schifferdecker[1]) aus Blausäure und Hydroxylamin ein Additionsproduct erhalten, dem sie die Formel:

$$HC\begin{matrix}=NH\\-NHOH\end{matrix}$$

zuschrieben.

Durch die Untersuchungen von F. Tiemann[2]) über die Einwirkung von Hydroxylamin auf Nitrile wurde die Constitution der Additionsproducte aufgeklärt. Es kamen zunächst folgende zwei Formeln in Betracht:

I. $R.C\begin{matrix}=NH\\-NH.OH,\end{matrix}$ II. $R.C\begin{matrix}=NOH\\-NH_2.\end{matrix}$

Für Verbindungen, deren Zusammensetzung der Formel I. entspricht, hat Tiemann den Namen „Oxamidine“, für solche der Formel II. entsprechende „Amidoxime“ vorgeschlagen.

Durch eingehende Untersuchungen von Tiemann und Krüger[3]) über die Natur des Additionsproductes von Benzonitril und Hydroxylamin wurde erwiesen,

[1]) Ann. Chem. Pharm. CLXVI, 295.
[2]) Ber. XVIII, 1686.
[3]) Ber. XVII, 1687.

dass die zweite der erwähnten Formeln jenen Verbindungen zukommt.

Die Einwirkung von Hydroxylamin auf Nitrile ist seitdem Gegenstand umfangreicher Studien geworden und sind sowohl aus aliphatischen, wie aus aromatischen Nitrilen Amidoxime dargestellt worden.

Ferner wies Pinner nach, dass Amidoxime auch aus Amidinen[4]) durch Wechselwirkung mit Hydroxylamin, sowie aus Oximidoäthern durch Einwirkung von Ammoniak erhalten werden können. Tiemann zeigte endlich, dass auch die Thioamide[5]) organischer Säuren und Hydroxylamin unter Bildung von Amidoximen auf einander einwirken.

Die Amidoxime sind meist feste, gut krystallisirende Substanzen, die in Wasser, Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform löslich sind. Bei der Einwirkung chemischer Agentien zeigen sich die aus aromatischen Nitrilen gebildeten Amidoxime beständiger als die aus aliphatischen.

Da diese Körper gleichzeitig eine basische (NH_2) und eine saure (NOH) Gruppe enthalten, vermögen sie sich sowohl mit Säuren, wie mit Alkalien zu salzartigen Verbindungen zu vereinigen, jedoch sind die letzteren sehr unbeständig. Besonders charakteristisch für alle Amidoxime ist es, dass Fehling'sche Lösung in ihren Lösungen einen apfelgrünen Niederschlag erzeugt, sowie dass die wässrige Lösung durch Eisenchlorid tief roth gefärbt wird.

[4]) Ber. XVII, 184.
[5]) Ber. XIX, 1668.

Wie durch Metalle ist der Wasserstoff der Oximidogruppe auch durch Alkyl- sowie Säureradicale ersetzbar. Im ersteren Falle entstehen Alkyläther, die ihrer Zusammensetzung entsprechend basische Eigenschaften besitzen, daher von Säuren aufgenommen, durch Alkali wieder ausgeschieden werden.

Die Verbindungen mit einwerthigen organischen Säureradicalen, durch Einwirkung von Säurechloriden oder Anhydriden bei Vermeidung erheblicher Temperatursteigerung entstehend, sind zersetzliche, unbeständige Körper, die durch Wasserabspaltung leicht in „Azoxime“ mit ringförmiger Bindung übergehen[6]).

$$R.C\begin{matrix}NO.COR'\\NH_2\end{matrix} = R.C\begin{matrix}NO\\N\end{matrix}O.R' + H_2O.$$

Die Umwandlung in Azoxime kann durch Erhitzen der Substanz über ihren Schmelzpunkt, durch Behandeln mit wasserentziehenden Mitteln oder durch Kochen mit Wasser bewirkt werden. — Die Azoxime sind meist feste Körper, welche ein sehr indifferentes Verhalten zeigen und sich durch grosse Beständigkeit auszeichnen.

Die Einwirkung von Anhydriden zweiwerthiger organischer Säuren auf Amidoxime ist zuerst von O. Schulz[7]) untersucht worden. Derselbe zeigte, dass sich Amidoxime mit Bernsteinsäureanhydrid und dessen Homologen entsprechend der Gleichung:

---

[6]) Ber. XVII, 1696.
[7]) Ber. XVIII, 2485.

$$R.C\begin{matrix}=NOH\\-NH_2\end{matrix} + C_2H_4\begin{matrix}-CO-\\-CO-\end{matrix}O =$$

$$= R.C\begin{matrix}=NO-\\-N=\end{matrix}C.C_2H_4.COOH + H_2O$$

unter Bildung einbasischer, den Azoximring enthaltender Säuren umsetzen.

Nahe Beziehung zur Gruppe der Azoxime haben Körper, welche durch Condensation von Amidoximen mit Aldehyden[8]) entstehen und als Hydrazoxime bezeichnet werden. Ihre Bildung erfolgt nach folgender Gleichung:

$$R.C\begin{matrix}=NH_2\\-NOH\end{matrix} + R'.CHO =$$

$$= R.C\begin{matrix}=NH-\\-NO-\end{matrix}CHR' + H_2O.$$

Mit Chloral dagegen vereinigen sich die Amidoxime zu Doppelverbindungen[9]) ohne Wasseraustritt, deren Constitution bisher nicht hat festgestellt werden können.

Ferner sei auf die leichte Umsetzungsfähigkeit der Amidoxime mit Chlorkohlensäureäthylester[10]) hingewiesen; die Reaction verläuft nach folgender Gleichung:

$$2\,R.C\begin{matrix}=NH_2\\-NOH\end{matrix} + ClCO_2C_2H_5 =$$

$$= R.C\begin{matrix}=NH_2\\-NO.CO_2C_2H_5\end{matrix} +$$

$$+ R.C\begin{matrix}=NH_2\\-NOH\end{matrix}.HCl.$$

---

[8]) Ber. XXII, 2412.
[9]) Ber. XVII, 1060.
[10]) Ber. XVIII, 2468.

Diese Körper gehen unter Abspaltung von Alkohol in ringförmig geschlossene Verbindungen von der Formel:

über, welche saure Eigenschaften besitzen und deren Wasserstoff in der Imidgruppe durch Metalle ersetzbar ist.

Der experimentelle Theil dieser Arbeit beschäftigt sich mit der Bildung und dem Verhalten des α-Methylzimmtamidoxims und einiger seiner Derivate; bevor ich jedoch zu diesem übergehe, möchte ich kurz einen Ueberblick über die Darstellung und Eigenschaften des α-Methylzimmtaldehyds, der als Ausgangsmaterial diente, sowie einiger seiner bisher bekannten Derivate geben.

W. von Miller und Fr. Kinkelin[11]) stellten den α-Methylzimmtaldehyd nach der Methode von Claisen dar, um aus diesem Chinolinderivate zu gewinnen. Zu diesem Zwecke wurde Benzaldehyd in verdünnter, alkoholischer Lösung mit Propylaldehyd und Natronlauge versetzt. Hierbei schied sich nach einiger Zeit der α-Methylzimmtaldehyd als dickes Oel ab, das durch Behandeln mit saurem schwefligsaurem Natron und Destillation im luftverdünnten Raum gereinigt wurde. Der α-Methylzimmtaldehyd siedet unter einem Druck von 100 mm bei 150°; er ist ein hellgelbes

[11]) Ber. XIX, 525.

Liquidum, dessen Geruch dem des Zimmtaldehyds sehr ähnlich ist, er reducirt ammoniakalische Silberlösung und verbindet sich mit Natriumbisulfit als auch mit Phenylhydrazin. Die mit letzterem erhaltene Verbindung krystallisirt aus heissem Alkohol in gelben Nadeln, welche bei 137° schmelzen.

Durch Oxydation mittelst Silberoxyd geht der α-Methylzimmtaldehyd in die entsprechende Säure über, die in ihren Eigenschaften und ihrem Schmelzpunkt (82°) mit der von Perkin[12]) durch Erhitzen von Benzaldehyd mit Propionsäureanhydrid und propionsaurem Natron, sowie mit der von Conrad und Hodgkinson[13]) durch Einwirkung von Natrium auf Benzylpropionat erhaltenen Phenylcrotonsäure identisch ist.

Die Einwirkung des Propylaldehyds auf Benzaldehyd lässt sich daher durch folgende Gleichung formuliren:

$$\begin{array}{l} \begin{array}{l} C_6H_5 \\ | \\ CHO \end{array} + \begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CH_2 - CHO \end{array} = \\ = \begin{array}{l} C_6H_5 \\ | \\ CH = C(CH_3) - CHO. \end{array} + H_2O. \end{array}$$

Nach G. Wannschaff[14]) tritt die α-Methylzimmtsäure in zwei geometrisch isomeren Formen auf, denen er folgende Formelbilder giebt:

---

[12]) Jahresber. 1877, 789.

[13]) Ann. Chem. Pharm. 193, 310.

[14]) Dissertation, Leipzig 1891.

$$C_6H_5-C-H \qquad \text{und} \qquad H-C-C_6H_5$$
$$\| \qquad\qquad\qquad\qquad \|$$
$$CH_3-C-COOH \qquad\qquad CH_3-C-COOH.$$

m-Nitro-α-Methylzimmtaldehyd

$$C_6H_4(NO_2)-CH=C(CH_3)-CHO$$

wurde von W. von Miller und Fr. Kinkelin[15]) aus m-Nitrobenzaldehyd und Propylaldehyd gewonnen. Derselbe krystallisirt in dünnen Prismen, die bei 83° schmelzen.

Leicht löslich ist er in Aether, Benzol und Petroleumäther, schwer in heissem Wasser. Gegen Silberlösung und Phenylhydrazin verhält sich der m-Nitro-α-Methylzimmtaldehyd dem α-Methylzimmtaldehyd analog.

---

[15]) Ber. XIX, 530.

Experimenteller Theil.

Als Ausgangsmaterial diente der von W. von Miller und Fr. Kinkelin[1]) dargestellte α-Methylzimmtaldehyd

$$C_6H_5 . CH = C(CH_3) - CHO.$$

Zur Darstellung desselben wurde nach den Angaben dieser Forscher Benzaldehyd und Propylaldehyd in verdünnter alkoholischer Lösung mit Natronlauge behandelt. Es wurde nur insofern von ihren Vorschriften abgewichen, als der Aldehyd bei gewöhnlichem Druck fractionirt wurde; er siedet dann bei 242° unter geringer Zersetzung, jedoch erwies sich die Ausbeute nicht schlechter als beim Destilliren im luftverdünnten Raum.

Der so gewonnene Aldehyd wurde zur Identificirung mittelst Phenylhydrazin in das Hydrazon übergeführt; dieses zeigte in Uebereinstimmung mit dem von Miller und Kinkelin gefundenen den Schmelzpunkt 137°.

α-Methylzimmtaldoxim.

$$C_6H_5 - CH = C(CH_3) - CH : NOH.$$

α-Methylzimmtaldehyd wurde in alkoholischer Lösung mit der wässerigen Lösung von überschüssigem Hydroxylaminchlorhydrat und der entsprechenden

[1]) Ber. XIX, 525.

Menge Soda versetzt. Nach kurzer Zeit, etwa 10 Minuten, war die Reaction beendet und das gebildete α-Methylzimmtaldoxim schied sich zum Theil gut krystallisirt aus. Ein Theil war noch in der alkoholischen Mutterlauge gelöst und wurde aus dieser durch Wasser ausgefällt. Die Krystallmasse wurde durch Absaugen und Waschen mit Wasser gereinigt und dann durch Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol analysenrein erhalten. Das Aldoxim schmilzt bei 128° und krystallisirt in feinen, glänzenden, weissen Nadeln. Es ist in kaltem Wasser und Ligroin unlöslich, wenig in heissem Wasser, dagegen leicht löslich in Aether, Alkohol, Benzol, Chloroform, Alkalien und Säuren.

Durch Kochen mit Wasser oder Säuren wird das α-Methylzimmtaldoxim in seine Componenten gespalten. Eisenchlorid erzeugt in der Lösung eine schwach rothe Färbung.

Die Resultate der Analyse waren folgende:

I. 0,402 g Substanz gaben 1,097 g CO_2 und 0,258 g H_2O.

II. 0,2875 g Substanz lieferten bei 753 mm Druck und 22° 22,5 ccm Stickstoff.

	Berechnet für: $C_{10}H_{11}NO$		Gefunden: I	II
C_{10}	= 120 =	74,53 %	74,42 %	—
H_{11}	= 11 =	6,83 %	7,13 %	—
N	= 14 =	8,70 %	—	8,82 %
O	= 16 =	9,94 %	—	—
	161 =	100,00 %.		

Die Versuche, das α-Methylzimmtaldoxim nach Beckmann's Verfahren[2]) in die β-Modification überzuführen, verliefen resultatlos, das gewonnene Product zeigte stets den Schmelzpunkt des Aldoxims 128°.

α-Methylzimmtnitril.

$$C_6H_5-CH=C\begin{matrix}CH_3\\CN.\end{matrix}$$

Das α-Methylzimmtaldoxim wurde mit etwas mehr als der berechneten Menge Essigsäureanhydrid kurze Zeit zum schwachen Sieden erhitzt, wobei eine deutliche Reaction eintrat. Es empfahl sich, dann sofort das Erhitzen zu unterbrechen, da sonst durch entstehende Schmieren die Ausbeute geringer wurde. Aus der mit Sodalösung bis zur deutlich alkalischen Reaction versetzten Flüssigkeit schied sich ein rothbraunes Oel ab, welches in Aether aufgenommen und mittelst Chlorcalcium getrocknet wurde. Nach Verjagung des Aethers wurde das Oel fractionirt, hierbei trat bei etwa 110° eine plötzliche stürmische Reaction ein; möglicher Weise wird dieselbe durch intermediäre Bildung des Acetats[3])

$$C_6H_5 . CH=C(CH_3)-CH$$
$$\|$$
$$N-OCOCH_3$$

bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf das Aldoxim und Zersetzung dieses Acetats bei der erwähnten Temperatur veranlasst. Bei 252° destillirt unter theilweiser Zersetzung fast reines α-Methyl-

[2]) Ber. XXII, 429 und 514.
[3]) Ber. XXV, 1908.

zimmtnitril über, das dann durch abermaliges Fractioniren analysenrein erhalten wurde.

Es ist ein hellgelbes Oel von süsslichem Geruch und Geschmack, schwerer als Wasser und in diesem unlöslich, dagegen leicht löslich in Alkohol und Aether; durch Wasserdämpfe wird es verseift.

Die Reaction verläuft nach folgender Gleichung:

$$C_6H_5 . CH = C(CH_3) - CH = NOH + (CH_3CO)_2O$$

$$= C_6H_5 - CH = C \begin{cases} CH_3 \\ CN \end{cases} + 2\,CH_3COOH.$$

Die Ausbeute betrug etwa 40 % der theoretisch berechneten.

Die Analyse bestätigte die Zusammensetzung des gesuchten Körpers und gab folgende Zahlen:

I. 0,153 g Substanz lieferten 0,4703 g CO_2 und 0,0883 g H_2O.

II. 0,2132 g Substanz lieferten bei 20° und 760 mm Druck 18,1 ccm Stickstoff.

	Berechnet für: $C_{10}H_9N$		Gefunden: I	II
C_{10} =	120 =	83,92 %	83,83 %	—
H_9 =	9 =	6,29 %	6,41 %	—
N =	14 =	9,79 %	—	9,72 %
	143 =	100,00 %		

α-Methylzimmtamidoxim.

$$C_6H_5 . CH = C(CH_3) - C \begin{cases} NH_2 \\ NOH. \end{cases}$$

10 g Nitril wurden in concentrirter alkoholischer Lösung mit der concentrirten wässerigen Lösung der

berechneten Menge Hydroxylaminchlorhydrat und der entsprechenden Menge Soda versetzt und dann soviel Alkohol hinzugefügt, bis die eingetretene Trübung verschwunden war. Dieses Gemisch wurde in Verschlussflaschen circa 6 Stunden bei 60°—65° digerirt, wobei sich nach der von Ferd. Tiemann[4]) gefundenen Reaction das Amidoxim bildet. Die Umsetzung tritt auch ein, wenn man das Reactionsgemisch mehrere Tage bei gewöhnlicher Temperatur stehen lässt. Dann wurde der Alkohol auf dem Wasserbade verjagt, wobei das α-Methylzimmtamidoxim in grossen, rein weissen Tafeln auskrystallisirte. Es wurde durch Absaugen und Waschen mit Wasser gereinigt; analysenrein erhält man es durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol oder Aether, es zeigt dann den Schmelzpunkt 138°.

Das α-Methylzimmtamidoxim ist leicht löslich in heissem Alkohol und Aether, weniger in Benzol und Chloroform und heissem Wasser, unlöslich in kaltem Wasser und Ligroin.

Auf Zusatz von Fehling'scher Lösung entsteht in der alkoholischen Lösung des Amidoxims der für Amidoxime charakteristische apfelgrüne Niederschlag, mit Eisenchlorid giebt die alkoholische Lösung eine dunkelrothe Färbung.

Elementaranalyse:

I. 0,2257 g Substanz lieferten 0,5657 g CO_2 und 0,1431 g H_2O.

[4]) Ber. XVII, 128.

II. 0,2222 g Substanz gaben bei 758 mm Druck und 20,5° 31 ccm Stickstoff.

	Berechnet für: $C_{10}H_{12}N_2O$		Gefunden: I	II
C_{10}	= 120	= 68,18 %	68,35 %	—
H_{12}	= 12	= 6,82 %	7,06 %	—
N_2	= 28	= 15,91 %	—	15,95 %
O	= 16	= 9,09 %	—	—
	176	= 100,00 %.		

Mit Salzsäure vereinigt sich das Amidoxim zu α-Methylzimmtamidoximchlorhydrat:

$$C_6H_5 . CH = C(CH_3) - C \begin{matrix} NH_2 \\ NOH \end{matrix} HCl.$$

Dasselbe erhält man durch Einleiten von trockenem Salzsäuregas in die ätherische Lösung des Amidoxims, oder durch Eindampfen des Amidoxims mit concentrirter Salzsäure. Das so erhaltene Salz wurde in absolutem Alkohol aufgenommen, die Lösung durch Kochen mit Thierkohle entfärbt, zur Krystallisation eingeengt und das ausgeschiedene Salz mit Aether und Ligroin auf dem Filter gewaschen. Das salzsaure α-Methylzimmtamidoxim krystallisirt in langen Nadeln, die bei 95° schmelzen; es ist leicht löslich in Wasser, Alkohol und Säuren, unlöslich in Aether, Benzol und Ligroin. Mit Platinchlorid bildet es gelbes krystallinisch Doppelsalz.

Die Chlorbestimmung gab folgende Zahlen:

0,1502 g Substanz gaben 0,1008 g AgCl.

Berechnet für:	Gefunden:
Cl = 16,71 %	16,59 %

Acetyl-α-Methylzimmtamidoxim.

$$C_6H_5 . CH = C(CH_3) - C \begin{matrix} = NO\,CO\,CH_3 \\ NH_2 \end{matrix}.$$

Bringt man äquivalente Mengen α-Methylzimmtamidoxim mit Essigsäureanhydrid zusammen, so entsteht unter geringer Selbsterwärmung der Mischung ein sogleich festwerdender Krystallbrei. — Die Reaction verläuft nach folgender Gleichung:

$$C_6H_5 . CH = C(CH_3) - C \begin{matrix} = NOH \\ NH_2 \end{matrix} + \begin{matrix} CH_3CO \\ CH_3CO \end{matrix} O$$

$$= C_6H_5 . CH = C(CH_3) - C \begin{matrix} = NO . CO\,CH_3 \\ NH_2 \end{matrix} +$$

$$+ CH_3CO\,OH.$$

Man zerreibt alsdann die Masse, neutralisirt mit Natriumcarbonat die bei der Reaction gebildete Essigsäure und saugt den Rückstand ab. Das Product wurde in Chloroform oder Benzol gelöst und durch Ligroin gefällt und so rein in feinen Nädelchen erhalten, die bei 105° schmelzen.

Das Acetyl-α-methylzimmtamidoxim ist leicht löslich in Alkohol, Chloroform und Benzol, schwerer in Aether, unlöslich in Wasser und Ligroin.

Die Resultate der Analyse waren folgende:

I. 0,1374 g Substanz gaben 0,3321 g CO_2 und 0,807 g H_2O.

II. 0,112 g Substanz gaben bei 20° und 753 mm Druck 12,7 ccm Stickstoff.

	Berechnet für: $C_{12}H_{14}N_2O_2$	Gefunden: I	II
C_{12}	= 144 = 66,06 %	65,92 %	—
H_{14}	= 14 = 6,42 %	6,53 %	—
N_2	= 28 = 12,84 %	—	12,85 %
O_2	= 32 = 14,68 %	—	—
	218 = 100,00 %.		

α-Methylzimmtazoximäthenyl.

$$C_6H_5 . CH = C(CH_3) - C \begin{matrix} \diagup\!\!\!\diagup NO \diagdown \\ \diagdown\!\!\!\diagdown N \diagup\!\!\!\diagup \end{matrix} C - CH_3.$$

α-Methylzimmtazoximäthenyl wird erhalten, wenn man ein Gemisch von äquivalenten Theilen Amidoxim und Essigsäureanhydrid am Rückflusskühler erhitzt; es entsteht auch durch Erhitzen von Acetyl-α-methylzimmtamidoxim über seinen Schmelzpunkt oder durch Kochen desselben mit Alkohol oder Wasser, wobei sich ein Molekül Wasser abspaltet. Durch Absaugen und Waschen mit Wasser und Umkrystallisiren aus heissem Alkohol wurde es rein erhalten. — Es krystallisirt in feinen Nadeln oder Blättchen, die bei 45° schmelzen. Leicht löslich ist es in Alkohol, Aether, Benzol und Ligroin, wenig in heissem Wasser, dagegen unlöslich in kaltem Wasser, Alkalien und Säuren.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

I. 0,1932 g Substanz gaben 0,509 g CO_2 und 0,1094 g H_2O.

II. 0,1330 g Substanz gaben bei 21,5° und 758 mm Druck 16,2 ccm Stickstoff.

	Berechnet für: $C_{12}H_{12}N_2O$		Gefunden: I	II
C_{12}	= 144 =	72,00 %	71,85 %	—
H_{12}	= 12 =	6,00 %	6,28 %	—
N_2	= 28 =	14,00 %	—	13,93 %
O	= 16 =	8,00 %	—	—
	200 =	100,00 %.		

Benzoyl-α-methylzimmtamidoxim.

$$C_6H_5 . CH = C(CH_3) - C \begin{matrix} = NO\,CO\,C_6H_5 \\ - NH_2 \end{matrix}.$$

Zur Darstellung des Benzoylderivats wurde das α-Methylzimmtamidoxim in der berechneten Menge verdünnter Kalilauge gelöst und dann in kleinen Portionen unter beständigem Umschütteln die berechnete Menge Benzoylchlorid hinzugesetzt Es entstand bald unter geringer Wärmeentwicklung ein körniges Product. Die Reaction verläuft nach folgender Gleichung:

$$C_6H_5 . CH = C(CH_3) - C \begin{matrix} NOH \\ - NH_2 \end{matrix} + C_6H_5\,CO\,Cl$$
$$+ KOH =$$
$$= C_6H_5 . CH = C(CH_3) - C \begin{matrix} = NO\,CO\,C_6H_5 \\ - NH_2 \end{matrix} +$$
$$+ KCl + H_2O.$$

Dann schüttelt man so lange, bis der Geruch nach Benzoylchlorid vollständig verschwunden ist, filtrirt den Rückstand ab und wäscht denselben mit ammoniakhaltigem Wasser. Das Product wurde dann in Chloroform aufgenommen und durch Ligroin gefällt, darauf aus heissem Alkohol umkrystallisirt.

Man erhält auf diese Weise das Benzoylderivat gut krystallisirt in feinen weissen Nadeln, die bei 153° schmelzen. Dasselbe ist unlöslich in Wasser und Ligroin, wenig in Aether und Benzol, leicht löslich in Chloroform und heissem Alkohol.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

I. 0,1592 g Substanz gaben 0,4251 g CO_2 und 0,0832 g H_2O.

II. 0,1051 g Substanz gaben bei 17° und 747 mm Druck 9,3 ccm Stickstoff.

	Berechnet für: $C_{17}H_{16}N_2O_2$		Gefunden: I	II
C_{17}	= 204 =	72,86 %	72,83 %	—
H_{16}	= 16 =	5,71 %	5,81 %	—
N_2	= 28 =	10,00 %	—	10,27 %
O_2	= 32 =	11,43 %	—	—
	280 =	100,00 %.		

α-Methylzimmtazoximbenzenyl.

$$C_6H_5 . CH = C(CH_3) - C \begin{matrix} NO \\ N \end{matrix} C . C_6H_5.$$

Kocht man Benzoyl-α-methylzimmtamidoxim längere Zeit mit Wasser, dem wenig Kalilauge zugesetzt ist, so spaltet sich Wasser ab, und man erhält das α-Methylzimmtazoximbenzenyl. Dasselbe entsteht auch durch Erhitzen des Amidoxims mit Benzoylchlorid und durch Erhitzen von Benzoylamidoxim über seinen Schmelzpunkt. Der erhaltene Körper wird abfiltrirt und aus heissem Alkohol umkrystallisirt, der Schmelzpunkt desselben liegt bei 80°. Das α-Methylzimmt-

azoximbenzenyl krystallisirt in langen weissen Nadeln, es ist in Wasser, Alkalien und Säuren unlöslich, leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Ligroin.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

I. 0,3214 g Substanz gaben 0,9166 g CO_2 und 0,1579 g H_2O.

II. 0,0958 g Substanz gaben bei 767 mm Druck und 19° 9 ccm Stickstoff.

	Berechnet für: $C_{17}H_{14}N_2O$		Gefunden: I	II
C_{17}	= 204 =	77,86 %	77,78 %	—
H_{14}	= 14 =	5,34 %	5,46 %	—
N_2	= 28 =	10,69 %	—	10,95 %
O	= 16 =	6,11 %	—	—
	262 =	100,00 %.		

α-Methylzimmtazoximpropenyl-ω-carbonsäure.

$C_6H_5.CH=C(CH_3).C\overset{NO}{\underset{N}{}}C-CH_2-CH_2.(COOH).$

Ein inniges Gemisch von einem Molekül α-Methylzimmtamidoxim und einem Molekül Bernsteinsäureanhydrid wurde im Oelbade auf ca. 120° so lange erhitzt, bis die Masse in ruhigen Fluss gekommen war. Es entstand hierbei eine dunkel rothbraune Flüssigkeit, die nach dem Erkalten fest wurde. Das Product wurde in verdünnter heisser Natronlauge gelöst: alsdann filtrirt man vom Ungelösten ab und versetzt das Filtrat mit Salzsäure bis zur sauren Reaction; hierbei fällt ein voluminöser Niederschlag aus, der

zur weiteren Reinigung in alkoholischer Lösung mit Thierkohle gekocht wurde.

Aus Alkohol umkrystallisirt, erhält man die Verbindung in feinen weissen Nadeln, die den Schmelzpunkt 141° zeigen.

Die α-Methylzimmtazoximpropenyl-ω-carbonsäure ist leicht löslich in Alkali, Alkohol, Aether, Chloroform und heissem Benzol und heissem Wasser, wenig löslich in kaltem Benzol, unlöslich dagegen in Ligroin und kaltem Wasser.

Die Analyse bestätigte die Zusammensetzung des Körpers und gab folgende Zahlen:

I. 0,2728 g Substanz gaben 0,6505 g CO_2 und 0,1329 g H_2O.

II. 0,1504 g Substanz gaben bei 21° und 759 mm Druck 14,5 ccm Stickstoff.

	Berechnet für: $C_{14}H_{14}N_2O_3$		Gefunden: I	II
C_{14} =	168 =	65,12 %	65,03 %	—
H_{14} =	14 =	5,43 %	5,41 %	—
N_2 =	28 =	10,85 %	—	11,02 %
O_3 =	48 =	18,60 %	—	—
	258 =	100,00 %.		

Die wässerige Lösung der α-Methylzimmtazoximpropenyl-ω-carbonsäure giebt mit Barium-, Calcium- und Kupfersalzlösungen keine Niederschläge. Mit Silbernitrat versetzt, entsteht eine weisse krystallinische Fällung, die in überschüssigem Ammoniak leicht löslich ist.

α-Methylzimmtamidoximkohlensäureäthyläther.

$$C_6H_5 . CH = C(CH_3) - C \begin{matrix} NOCOOC_2H_5 \\ NH_2. \end{matrix}$$

Lässt man zu einer Auflösung von 2 Molekülen α-Methylzimmtamidoxim in absolutem Aether 1 Molekül Chlorkohlensäureäthyläther unter beständigem Umschütteln tropfenweise fliessen, so scheiden sich alsbald Krystalle ab, die sich als salzsaures Methylzimmtamidoxim erwiesen, während der gleichfalls gebildete α-Methylzimmtamidoximkohlensäureäthyläther im Aether gelöst bleibt. Die Lösung wurde filtrirt und der Aether verjagt, wobei sich eine weisse Krystallmasse ausscheidet. Man filtrirt nun ab und wäscht, um die letzten Spuren von salzsaurem Amidoxim zu entfernen, mit Wasser so lange, bis das Waschwasser mit Silberlösung keinen Niederschlag mehr giebt. Darauf krystallisirt man den Rückstand aus verdünntem Alkohol um und erhält so den α-Methylzimmtamidoximkohlensäureäthyläther in feinen weissen Nadeln, die bei 85° schmelzen.

Die Verbindung ist unlöslich in Wasser und Ligroin, leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform.

Die Elementaranalyse ergab folgende Zahlen:

I. 0,1984 g Substanz gaben 0,4567 g CO_2 und 0,1166 g H_2O.

II. 0,2098 g Substanz gaben bei 20° und 758 mm Druck 21,4 ccm Stickstoff.

	Berechnet für: $C_{13}H_{16}N_2O_3$		Gefunden: I	II
C_{13}	= 156 =	62,90 %	62,78 %	—
H_{16}	= 16 =	6,45 %	6,54 %	—
N_2	= 28 =	11,29 %	—	11,69 %
O_3	= 48 =	19,36 %	—	—
	248 =	100,00 %.		

α-Methylzimmtimidoximcarbonyl.

$$C_6H_5 . CH = C(CH_3) - C\begin{matrix}NO\\NH\end{matrix}CO.$$

Der α-Methylzimmtamidoximkohlensäureäthyläther wurde mit Wasser, dem wenig Kalilauge zugefügt war, längere Zeit zum Sieden erhitzt, wobei sich unter Abspaltung von Aethylalkohol das α-Methylzimmtimidoximcarbonyl bildet, das sich in der heissen alkalischen Flüssigkeit löst. Die Reaction verläuft nach folgender Gleichung.

$$C_6H_5 . CH = C(CH_3) - C\begin{matrix}NO\,CO\,OC_2H_5\\NH_2\end{matrix} =$$

$$= C_6H_5 . CH = C(CH_3) - C\begin{matrix}NO\\NH\end{matrix}CO +$$

$$+ C_2H_5OH.$$

Die Lösung wird nun mit Salzsäure versetzt, worauf sich nach dem Erkalten das Reactionsproduct krystallinisch abscheidet. Derselbe Körper wurde erhalten durch Erhitzen des Kohlensäureäthers über seinen Schmelzpunkt, jedoch war das Product weniger rein. Der Niederschlag wurde abgesaugt und durch Waschen mit Wasser und Lösen in Alkohol und

Fällen mit Wasser gereinigt. So wurde das α-Methylzimmtimidoximcarbonyl in schönen asbestartigen Nadeln erhalten, die bei 152° schmolzen.

Der Körper ist unlöslich in kaltem Wasser, Ligroin und Säuren, löslich in Alkohol, Aether, heissem Wasser, Chloroform und Alkalien, schwer löslich in Benzol.

Die Elementaranalyse ergab folgende Zahlen:

I. 0,115 g Substanz gaben 0,2751 g CO_2 und 0,0539 g H_2O

II. 0,1258 g Substanz gaben bei 21,5° und 774 mm Druck 15,2 ccm Stickstoff.

	Berechnet für: $C_{11}H_{10}N_2O_2$		Gefunden: I	II
C_{11} =	132 =	65,35 %	65,24 %	—
H_{10} =	10 =	4,95 %	5,20 %	—
N_2 =	28 =	13,86 %	—	14,04 %
O_2 =	32 =	15,84 %	—	—
	202 =	100,00 %.		

Chloral-α-methylzimmtamidoxim.

$$C_6H_5 . CH - C(CH_3) - C \begin{matrix} NOH \\ NH_2 \end{matrix} : CCl_3CHO.$$

α-Methylzimmtamidoxim vereinigt sich mit Chloral, wie die meisten Amidoxime, zu einer losen Doppelverbindung.

Diese Doppelverbindung entsteht, wenn man das Amidoxim mit überschüssigem Chloral am besten unter Zusatz von wenig Benzol zusammenbringt, unter Selbsterwärmung. Nach dem Erkalten scheidet sich eine halbfeste Masse aus, die bald fest wird. Durch

wiederholtes Lösen in Benzol oder Chloroform und Fällen durch Ligroin wurde der Körper rein erhalten, er schmilzt dann bei 119°. Durch Wasser und Alkohol wird das Product schon in der Kälte in Amidoxim und Chloral gespalten, es ist leicht löslich in Benzol, Chloroform und Aether, unlöslich in Ligroin.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

I. 0,1420 g Substanz gaben 0,2330 g CO_2 und 0,5610 g H_2O.

II. 0,1203 g Substanz gaben bei 17° und 759 mm Druck 9 ccm Stickstoff.

III. 0,2301 g Substanz gaben 0,2714 g AgCl.

	Berechnet für $C_{12}H_{13}N_2O_2Cl_3$		Gefunden I	II	III
C_{12} =	144 =	44,51 %	44,75 %	—	—
H_{13} =	13 =	4,02 %	4,39 %	—	—
N_2 =	28 =	8,66 %	—	8,71 %	—
O_2 =	32 =	9,89 %	—	—	—
Cl_3 =	106,5 =	32,92 %	—	—	33,09 %
	323,5 =	100,00 %.			

α-Methylzimmthydrazoximpropyliden.

$$C_6H_5 . CH = C(CH_3) - C \begin{matrix} N\,O \\ N\,H \end{matrix} CH - C_2H_5.$$

Diese Verbindung lässt sich am besten durch längeres gelindes Erwärmen eines Gemisches von α-Methylzimmtamidoxim und überschüssigem Propylaldehyd gewinnen, wobei auf Reinheit beider Substanzen besonders zu achten ist. Auch durch Stehenlassen einer verdünnten, alkoholischen Lösung von äquimolekularen Mengen Amidoxim und Propylaldehyd während einiger

Wochen bildet sich der genannte Körper. — Während des Erwärmens tritt Wasser aus, was deutlich wahrzunehmen ist. Nach dem Erkalten scheiden sich Krystalle ab, die durch Absaugen und Waschen mit Wasser vom Propylaldehyd getrennt werden. Aus Alkohol unter Zusatz von Wasser auskrystallisirt, erhält man den Körper in glänzenden Blättchen, die bei 71° schmelzen.

Die Reaction verläuft nach folgender Gleichung:

$$C_6H_5 . CH : C(CH_3) . C\begin{matrix}NOH\\NH_2\end{matrix} + C_2H_5 : CHO =$$

$$C_6H_5 . CH : C(CH_3) . C\begin{matrix}NO\\NH\end{matrix}CH . C_2H_5 +$$

$$+ H_2O.$$

Das α-Methylzimmthydrazoximpropyliden ist in Wasser, Alkali und Ligroin unlöslich, leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform; es giebt mit Fehling'scher Lösung keine Reaction.

Die Analyse lieferte folgende Zahlen:

I. 0,0873 g Substanz gaben 0,2316 g CO_2 und 0,0599 g H_2O.

II. 0,1119 g Substanz gaben bei 21° und 760 mm Druck 12,7 ccm Stickstoff.

	Berechnet für: $C_{13}H_{16}N_2O$		Gefunden: I	II
C_{13}	= 156 =	72,22 %	72,35 %	—
H_{16}	= 16 =	7,41 %	7,62 %	—
N_2	= 28 =	12,96 %	—	12,98 %
O	= 16 =	7,41 %	—	—
	216 =	100,00 %.		

Versuche, ähnliche Condensationsproducte mit Benzaldehyd und α-Methylzimmtaldehyd zu gewinnen, schlugen fehl; wurde das Reactionsgemisch bis 100° erhitzt, so blieb stets das Amidoxim unverändert, bei höherer Temperatur dagegen war eine Abspaltung von Ammoniak deutlich zu erkennen. Auch längeres Stehenlassen in verdünnter alkoholischer Lösung lieferte keine Resultate. Es scheint hiernach, dass die von Zimmer[1]) für Benzenylamidoxim beobachtete Erscheinung, dass aromatische Aldehyde sich nur schwer mit Amidoximen condensiren, auch für das α-Methylzimmtamidoxim Geltung hat.

Einige Versuche, das Cyanhydrin des α-Methylzimmtaldehyds zu gewinnen, seien noch erwähnt. Während der Zimmtaldehyd leicht Blausäure addirt[2]), zeigte der α-Methylzimmtaldehyd sich der Blausäure gegenüber als nicht reactionsfähig; alle Versuche, das Cyanhydrin zu erhalten, schlugen fehl.

Zuerst wurde der reine α-Methylzimmtaldehyd in ätherischer Lösung mit nascirender Blausäure, aus Cyankalium und Salzsäure entwickelt, unter Kühlung behandelt, später wurde der Versuch bei gewöhnlicher Temperatur wiederholt. Da diese keine Resultate lieferten, wurde der Aldehyd mit wasserfreier Blausäure während 6 Wochen stehen gelassen, aber auch

[1]) Ber. XXII, 3140.
[2]) Ber. XVII, 2010 u. 2109.

jetzt wurde der Aldehyd noch unverändert gefunden. Endlich wurde der α-Methylzimmtaldehyd mit wasserfreier Blausäure bei 60° und 100°, auch unter Zusatz von Spuren Ammoniak behandelt, doch auch hierbei war keine Einwirkung nachzuweisen.

Der experimentelle Theil dieser Arbeit ist Anfang des Sommersemesters 1892 im I. chem. Univ.-Laboratorium begonnen und ebendort Ende des Wintersemesters 1892/93 beendet worden.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, auch an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer Herrn Professor Dr. Ferdinand Tiemann für die liebenswürdige Theilnahme und das ausserordentliche Wohlwollen, das er mir stets auch bei der Anfertigung dieser Arbeit hat zu Theil werden lassen, meinen tiefgefühltesten Dank auszusprechen.

Thesen.

I.

Die Nitrosophenole sind als Chinonmonoxime aufzufassen.

II.

Das Solvay'sche Verfahren zur Herstellung von Soda wird das von Leblanc niemals völlig aus der Praxis verdrängen.

III.

Die Annahme elektrischer Fluida ist nur als Hülfsmittel für Anschauung und Rechnung anzusehen.

Vita.

Natus sum Fritz Georg Ullner, anno MDCCCLXIX die XI mensis Septembris Hammoniae patre Georgio matre Ida e gente Zipperling. Fidei addictus sum evangelicae.

Primordiis litterarum imbutus inter discipulos realis gymnasii Hammoniensis receptus ibi maturitatis testimonium adeptus sum. Per septem semestria in universitatibus Friburgensi et Berolinensi studiis me dedidi chemicis, physicis, mineralogicis, philosophicis, scholisque interfui virorum illustrissimorum Beckenkamp, Claus, Dilthey, Fischer, de Hofmann (†), Helst, Kundt, Münsterberg, de Philippovich, Tiemann, Warburg, Willgerodt.

Exercitationibus in laboratoriis chemicis virorum praeclarissimorum Claus, Fischer, de Hofmann (†), Tiemann interfui.

Quibus omnibus viris optime de me meritis gratias ago semperque habebo quam maximas.